











**Silica-based ball- or pearl-shaped pigment, process for obtaining it and its use, especially as a reinforcing filler in elastomers.****Publication number:** EP0018866 (A1)**Publication date:** 1980-11-12**Inventor(s):** RAY JEAN-LOUIS; COUDURIER MAURICE**Applicant(s):** RHONE-POULENC IND [FR]**Classification:**

- international: C08L7/00; C01B33/187; C08K3/36; C08K9/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L101/00; C09C1/00; C09C1/28; C09C1/30; C09C1/42; C08L7/00; C01B33/00; C08K3/00; C08K9/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L101/00; C09C1/00; C09C1/28; C09C1/40; (IPC1-7): C09C1/30; C08K3/34

- European: C08K3/36; C09C1/28; C09C1/30; C09C1/30P; C09C1/42

**Application number:** EP19800400453 198004 04**Priority number(s):** FR19790009403 19790413**Also published as:** EP0018866 (B1) EP0018866 (B2) JP55139460 (A) FR2453880 (A1) DK154344 (C)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** FR2286793 (A1) FR2012184 (A5) FR1471568 (A) DE2434908 (A1) GB1121932 (A)

more &gt;&gt;

**Abstract of EP 0018866 (A1)**

1. A silica-base pigment characterised in that it is in the form of a substantially spherical, solid homogeneous ball with a mean size of more than 80 mu.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 80400453.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 C 1/30**  
**C 08 K 3/34**

22 Date de dépôt: 04.04.80

30 Priorité: 13.04.79 FR 7909403

43 Date de publication de la demande:  
12.11.80 Bulletin 80/23

84 Etats Contractants Désignés:  
BE DE FR GB IT LU SE

71 Demandeur: **RHONE-POULENC INDUSTRIES**  
22, avenue Montaigne  
F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: **Ray, Jean-Louis**  
14, rue Gallieni  
F-69660 Collonges(FR)

72 Inventeur: **Coudurier, Maurice**  
11, rue Bailli de Suffren  
F-69330 Meyzieu(FR)

74 Mandataire: **Martin, Henri et al,**  
**RHONE-POULENC Service Brevets Chimie et Polymères**  
Boîte Postale 753  
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

54 **Nouveau pigment à base de silice sous forme de bille, ou perle, procédé pour l'obtenir et application, notamment comme charge renforçante dans les élastomères.**

57 **Pigment à base de silice sous forme de bille, sensiblement sphérique, pleine et homogène, de taille moyenne supérieure à 80 microns; obtention d'une silice ayant ces caractéristiques par séchage à l'atomiseur d'une suspension de silice; application du pigment de l'invention comme charge renforçante.**



NOUVEAU PIGMENT A BASE DE SILICE SOUS FORME DE BILLE, OU  
PERLE, PROCEDE POUR L'OBTENIR ET APPLICATION, NOTAMMENT  
COMME CHARGE RENFORCANTE DANS LES ELASTOMERES

5 La présente invention a pour objet un nouveau pigment  
à base de silice sous forme de bille, ou perle.

Elle a trait également au procédé pour l'obtenir et  
à son application notamment comme charge renforçante dans  
les élastomères.

10 On sait que l'on a proposé depuis longtemps d'incor-  
porer des charges blanches comme la silice en lieu et  
place des charges noires comme le noir de carbone.

Mais de telles charges doivent tout d'abord bien pou-  
voir se disperser dans l'élastomère. De plus, il convient  
15 de conférer à l'élastomère non seulement des propriétés  
mécaniques statiques élevées, mais aussi des propriétés  
dynamiques nécessaires, selon l'application envisagée.

Dans le cas particulier des applications pour pneu-  
matiques, ces charges ne doivent pas entraîner un échauf-  
20 fement interne en service dynamique.

On a tout d'abord voulu établir des corrélations entre  
la silice et son comportement dans les élastomères par  
analogie avec le noir de carbone. C'est ainsi que l'on a  
voulu faire une relation entre la surface BET et ledit  
25 comportement. Mais cette approche a conduit à des résultats  
non seulement peu satisfaisants mais contradictoires. En  
fait, ces corrélations apparemment parfois aberrantes  
semblent dues au moins en partie aux différences de mor-  
phologie existant entre les noirs de carbone et les  
30 silices.

En particulier, les noirs de carbone utilisés comme  
charges renforçantes présentent en général une structure  
primaire élevée et une structure secondaire faible, alors  
que la structure secondaire des silices précipitées par  
35 rapport à leur structure primaire est loin d'être négli-  
geable. Par structure primaire on entend le résultat de  
la coalescence des particules ultimes qui forment les  
agrégats. Il convient de remarquer que les liaisons entre

particules ultimes, dans un agrégat, sont des liaisons fortes de type chimique.

Par structure secondaire, on entend le résultat des  
5 interactions physiques entre les agrégats pour former les agglomérats. A la différence de ce qui se passe dans la structure primaire, ces liaisons sont faibles et de type physique. De plus, l'on a tout lieu de penser que la structure primaire de la silice est différente de celle  
10 des noirs de carbone.

Aussi, selon une première voie, l'on a cherché depuis longtemps, à modifier la morphologie des silices précipitées afin d'améliorer son comportement. C'est ainsi que dans le FR 76.16962, au nom de la demanderesse, l'on a  
15 revendiqué une silice présentant une surface CTAB comprise entre 80 et 125 m<sup>2</sup>/g et un indice de structure au moins égal à 0,80.

Mais une silice sous forme pulvérulente présente l'inconvénient de produire de la poussière lors de sa  
20 manipulation. C'est pourquoi il s'est avéré préférable de granuler la silice.

Toutefois, on observe que dans le cas d'une silice granulée, d'une part le degré de dispersion de la silice granulée est moindre que celui de la silice non granulée,  
25 et que d'autre part, le degré de renforcement est également moindre, ce qui se manifeste sur les propriétés mécaniques du mélange vulcanisé.

Pour obvier à cet inconvénient, diverses solutions ont déjà été proposées.

30 Ainsi dans le brevet français 71.36250, on a proposé de granuler de la silice dans un granulateur à cuvette ou à tambour en présence d'eau comme liant, en effectuant la granulation sous agitation à un pH inférieur à 6,3.

L'inconvénient d'une telle présentation est la forme  
35 très hétérogène des granulés (spectre granulométrique très étalé, attrition élevée) la difficulté d'extrapoler avec des temps de séchage aussi longs (8 à 24 heures) et la nécessité de mélanger préalablement des liquides très

visqueux (gâteau de silice appelé suspension dans ledit brevet) avec des poudres de façon homogène (nécessité soit d'emploi de mélangeurs très sophistiqués en continu, soit  
5 d'emploi de mélangeurs très simples (type pétrins) mais discontinus).

Dans les brevets US 3 646 183 et 3 787 221, on a proposé de granuler de la silice précipitée en faisant appel à un agent tensio actif comme agent liant.

10 Malheureusement, la présence de cet agent complique le problème du séchage : décomposition possible du liant, nécessité de séchages à basse température donc avec des rendements thermiques faibles.

Selon le brevet US 3 902 915, le problème de la  
15 granulation est particulièrement critique dans le cas d'un sécheur par tambour rotatif qui conduit à un granulé trop compact qui se disperse mal dans une composition pour caoutchouc.

C'est pourquoi dans ce brevet, on fait appel à un lit  
20 fluïdisé, mais alors la teneur en matière sèche est faible dans la bouillie issue du gâteau de filtration.

Une autre technique envisageable pour le séchage consiste à faire appel à une atomisation, mais d'une part cette technique conduit à une silice finement divisée,  
25 d'autre part, selon l'enseignement admis dans l'art antérieur, on ne peut pas atomiser une silice précipitée relativement riche en matière sèche sauf à travailler à un pH acide, au maximum égal à 4.

Dans ce cas, il y a nécessité de neutraliser ensuite  
30 comme il est écrit dans le FR 2 230 645, mais ceci introduit une complexité et donc un prix de revient plus élevé.

On sait aussi que l'on peut presser ou compacter des poudres mais dans ces cas les produits obtenus coulent difficilement, ont une faible résistance à l'attrition en  
35 raison de la présence d'arêtes vives, et se dispersent mal, à cause de leur compacité élevée.

De plus, en ce qui concerne les procédés mis en oeuvre il est nécessaire d'effectuer des recyclages importants

ce qui bien entendu alourdit considérablement ledit procédé.

Enfin dans la demande française 2 249 834 on a décrit  
5 un procédé qui consiste, lors du perlage, à ajouter à la silice ou au silicate de 5 à 60 % en poids d'huile de dilution émulsionnée dans l'eau de perlage.

Mais ce procédé est onéreux, peu souple (puisque lié à des formules caoutchouc) et conduit à faire appel en fait  
10 à deux séchages, l'un sur la silice elle-même, l'autre sur la silice plus l'émulsion huile-eau.

Quant au procédé qui consiste à chauffer une composition à base de grains d'hydrogel de silice pendant une durée inférieure à 5 secondes à une température comprise  
15 entre 300 et 1 000°C, tel que décrit dans le FR 2 332 234 il ne conduit malheureusement pas à un produit qui puisse répondre aux exigences d'une charge renforcante en élastomères (trop compact 40 à 70 bars de pression et prix élevé)

Mais maintenant, on a trouvé et ce qui fait l'objet  
20 de la présente invention, un nouveau produit constitué par un pigment à base de silice, caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme de bille sensiblement sphérique pleine et homogène de taille moyenne supérieure à 80 $\mu$ .

25 Selon la présente invention, on entend par pigment à base de silice, tout solide insoluble dans l'eau, obtenu par précipitation d'un liquide avec ou sans traitement préalable ou ultérieur, et composé essentiellement d'un mélange de corps provenant du groupe comprenant les acides  
30 siliciques, la silice et les silicates, ou de toute composition de mélanges provenant de ce groupe de corps, ou de toute association de tels mélanges et de sels métalliques ; y compris notamment les silices, silicates et silico-aluminates.

35 Selon une forme de réalisation ces pigments sont à base de silice précipitée.

Dans ce cas, de tels pigments se présentent avantageusement sous forme de bille (ou perle) pleine.

- de taille de particules moyenne supérieure à  $150\mu$  et de préférence comprise entre 200 et  $300\mu$ ,
  - de densité de remplissage à l'état tassé selon  
5 norme AFNOR n° 030100 supérieure à 0,200 de préférence comprise entre 0,28 et 0,32
  - de surface BET comprise entre 100 et 350 m<sup>2</sup>/g
  - de surface CTAB comprise entre 100 et 350 m<sup>2</sup>/g
  - de volume spécifique  $V_{600}$  compris entre 0,7 et 1,1.
- 10 La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans The Journal of the American Chemical Society, vol. 60 p. 309 février 1938.
- La surface CTAB ; surface externe par adsorption de  
15 bromure de céthyl triméthyl ammonium à pH 9 selon la méthode exposée par JAY, JANZEN et G. KRAUS dans Rubber Chemistry and Technology 44 (1971) p. 1287-1296.
- Le volume spécifique de la silice  $V_{600}$  est déterminé à partir d'une quantité établie d'une silice pressée dans  
20 une matrice d'acier de diamètre intérieur égal à 25 mm et de hauteur égale à 80 mm dans laquelle on ajoute 3 g de silice puis dispose au-dessus un piston sur lequel on ajoute un poids déterminé de manière à exercer sur la silice une  
pression de 600 kg/cm<sup>2</sup>. Il reflète le volume de vide  
25 inter-agrégat et est caractéristique de la structure primaire de la silice.
- De plus , les produits, selon l'invention présentent une fluidité remarquable de l'ordre de quelques secondes, améliorée, par rapport aux produits en poudre correspondant,  
30 d'un facteur multiplicatif sensiblement compris entre 10 et 50. Il s'en suit que le produit ne poussière pas lors de la manipulation des vulcanisats dans un mélangeur.
- La coulabilité est appréciée par le temps de passage dans un silo d'orifice calibré soumis à une légère vibra-  
35 tion. Il s'agit d'une mesure relative qui dépend des conditions opératoires mais qui est significative de la comparaison avec un produit non perlé.
- La présente invention a également trait à un procédé d'obtention du produit.

Selon ce procédé, on traite par un atomiseur une suspension issue d'une réaction de précipitation.

Selon l'invention, contrairement à la pratique de l'art antérieur, on fait appel à une bouillie de pulvérisation riche en matière sèche dont la teneur est avantageusement supérieure à 18 %, de viscosité élevée, juste compatible avec l'atomisation.

On sait que généralement la suspension de précipitation est pauvre en matière sèche et qu'il est nécessaire d'effectuer un lavage.

Aussi selon la présente invention, soit on soumet la suspension de précipitation à une filtration de type classique et on réintroduit de la matière sèche de sorte à obtenir un gâteau de filtration riche en matière sèche, soit on fait appel à une technique en soi connue, telle que filtre horizontal ou vertical pour obtenir directement la bouillie désirée.

Mais celle-ci n'est pas alors encore dans des conditions permettant son atomisation, notamment elle présente une viscosité trop élevée de l'ordre de 4 000 poises, mesurée à un gradient de vitesse de  $10^3$  seconde<sup>-1</sup>.

De manière pratique, on soumet alors cette bouillie à au moins une opération de délitage de sorte à rendre la bouillie pompable et à éliminer les plus grosses particules étant donné que la régularité de l'opération d'atomisation est conditionnée par une bonne homogénéité et l'absence de grosses particules supérieures à  $150\mu$ , qui présente un taux de matière sèche supérieur à 18 %, avantageusement compris entre 20 et 25 %, et une viscosité toujours mesurée à un gradient de vitesse de  $10^3$  seconde<sup>-1</sup> de préférence comprise entre 100 et 1 000 poises.

Comme dit précédemment le pH du produit est de l'ordre de celui de fin de précipitation c'est-à-dire supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4,5 et 6.

La suspension ainsi obtenue est alors soumise à une opération d'atomisation de tout type connu.

On peut ainsi faire appel à une technique d'atomisa-



tion à l'aide de buses à pression liquide, telles que décrites dans l'ouvrage de Masters p. 169 et suivantes - Spray Drying Second Edition - George Godwin Ltd - London -  
5 John Wiley & son - New York.

Dans ce cas, on peut selon la présente invention travailler à des pressions relativement basses de l'ordre de 20 à 40 bars sur le fluide de pulvérisation.

Mais il est bien évident que cette fourchette n'est  
10 donnée qu'à titre indicatif dans la mesure où il y a lieu de tenir compte de la viscosité de la suspension, laquelle peut être modifiée, le cas échéant, en faisant appel à des composés tels que carboxy méthyl cellulose, alginates, etc... quand il s'agit de l'augmenter, ou d'acides lorsqu'il  
15 s'agit de la diminuer.

On peut aussi faire appel à un type d'atomisation à deux fluides, le fluide de pulvérisation étant constitué par un gaz à haute vitesse comme décrit dans l'ouvrage de Perry & Chilton - Chemical Engineers Handbook - 5th  
20 Edition 18-61, ou dans l'ouvrage de Masters cité précédemment p. 206 et suivantes.

L'opération d'abaissement de la viscosité par délitage est réalisée par un moyen ou une suite de moyens connus.

25 On peut en particulier faire appel à un broyeur type colloidal ou à un broyeur à billes.

Bien que dans l'état actuel des choses, on en soit réduit aux hypothèses en ce qui concerne l'explication du procédé selon l'invention; il apparaît que l'évolution  
30 de la suspension de pigment depuis son obtention sous forme de suspension de précipitation jusqu'à la suspension d'atomisation soit importante.

Mais la présente invention sera plus aisément comprise à l'aide des exemples suivants donnés à titre indicatif  
35 mais nullement limitatif.

#### Exemple 1

Dans un réacteur de 200 litres, on verse tout d'abord 88,6 litres d'une solution de silicate à 136,2 g/l de  $\text{SiO}_2$

et à 38,9 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$ . On ajoute alors en 21 minutes  
25,6 l d'acide sulfurique à une densité de 1,050 puis on  
arrête l'addition d'acide pendant 10 minutes. La tempé-  
5 rature de réaction est de 73°C.

On ajoute ensuite 37,5 litres d'acide sulfurique  
jusqu'à amener le milieu à un pH de 7,5 puis on ajoute  
simultanément 9 litres de silicate à 234 g/l de  $\text{SiO}_2$  et  
69,4 g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 13,5 litres d'acide respectivement à  
10 des débits de 0,3 l/mn et 0,45 l/mn pendant 30 mn, de  
manière à maintenir le pH à 7,5 et à abaisser ensuite le  
pH à 4. Le taux de matière sèche est de 78,8 g/l.

On passe ensuite la suspension sur un filtre presse  
horizontal de manière à amener son taux de matière sèche  
15 à 23 %. La viscosité est de 4 000 poises sous un gradient  
 $10^3$  seconde<sup>-1</sup>. On soumet ensuite le gateau de filtration  
à l'action d'un délitage au moyen d'une double vis, puis  
d'un déliteur colloïdal.

On obtient une suspension de viscosité sensiblement  
20 égale à 200 poises toujours sous un gradient de  $10^3$  secon-  
de<sup>-1</sup>, les particules étant de taille substantiellement  
inférieure à  $150\mu$ .

La suspension est ensuite atomisée dans un atomiseur  
à deux fluides alimenté avec la liqueur à atomiser et de  
25 l'air amené coaxialement dans les conditions suivantes :  
température d'entrée de l'air 480°C, température de sortie  
135°C, l'air étant sous une pression absolue de 4 bars et  
le liquide sous une pression absolue de 1,5 bar.

#### Exemple 2

30 Cet exemple est identique au précédent quant au mode  
de préparation de la suspension de précipitation, mais au  
lieu de lui faire subir une mise en forme selon l'invention,  
on filtre la suspension de précipitation sur un filtre  
rotatif de manière à obtenir un taux de matière sèche égal  
35 à 18 % et on sèche de manière à obtenir une poudre pulvé-  
rulente.

#### Exemple 3

Le mode opératoire reste le même qu'aux deux exemples

précédents, mais on réalise une extrusion à partir d'un gateau de filtration selon l'exemple 1, mais obtenu sur un filtre classique rotatif qui conduit à un gateau à 5 18 % de matière sèche comme à l'exemple 2.

On prend 2,5 kg de gateau auquel on additionne 665 g de poudre constituée par de la silice de l'exemple 2. On mélange dans un mélangeur Lödige et on obtient un mélange renfermant 67 % de matière sèche. On passe ce mélange dans 10 une extrudeuse constituée par deux cylindres tournant en sens inverse, et pressés l'un contre l'autre, l'un étant perforé et le mélange étant introduit par une trémie disposée au dessus des deux cylindres. On obtient des granulés sous forme d'extrudés obtenus avec des filières de 15 5 mm, que l'on sèche ensuite à l'étuve à 140°C.

#### Exemple 4

On met en oeuvre la poudre de silice selon l'exemple 2 en la désaérant préalablement sous vide. On l'alimente ensuite dans une presse à rouleaux sous des pressions de 20 5 et 20 bars.

On exprime la qualité du produit par son poussierage et par sa résistance à l'attrition. Celle-ci est appréciée en formant un lit fluidisé stable à partir du produit et d'un gaz vecteur (air comprimé). Sous la pression exercée 25 par ce gaz, le lit est mis en suspension et est dépoussiéré constamment. Les fines entraînées par le courant gazeux sont recueillies et pesées dans une cartouche en cellulose prétarée, afin de connaître l'évolution du poids en fonction du temps. Pratiquement on fluidise 20 g de produit 30 dans un tube alimenté en air comprimé sec par l'intermédiaire d'un orifice de 0,4 mm de diamètre, la vitesse dans le tube est de 0,40 m/s et la pression en amont de l'orifice est de 0,25 bar. On mesure la perte de poids en fonction du temps. A titre comparatif on a testé un produit 35 duit selon l'invention conformément à l'exemple 1 et le produit selon l'exemple 4.

Le poussierage et l'abrasion sont également appréciés selon la norme DIN 53 583.

10

PERTES DE POIDS ENREGISTREE EN %

5	Exemple		
	Temps	1	4
10	10 mn	1	4,5
	1 heure	1,5	7,5
	2 heures	1,7	10,2
	3 heures	1,8	14,5

On voit que le produit non conforme à l'invention  
poussière de manière importante très rapidement et qu'en-  
suite ce poussierage continue à cause d'un phénomène inten-  
se d'attrition.

Exemple 5

Selon cet exemple, on fait appel au même mode opéra-  
toire qu'à l'exemple 1, mais on met en oeuvre un atomiseur  
à pression liquide tel que décrit précédemment, travaillant  
sous une pression de liquide de 20 bars.

On a résumé dans la tableau I l'ensemble des résul-  
tats de ces cinq exemples afin de comparer les propriétés  
physicochimiques sur les produits eux-mêmes et les carac-  
téristiques de ces produits dans leur application comme  
charges renforçante dans les élastomères.

Dans le tableau VI on a apprécié le comportement des  
pigments dans le caoutchouc.

On a apprécié les propriétés rhéologiques suivantes :  
le couple minimal, le couple maximal, le temps optimal,  
selon les indications de "Continuous Measurement of the  
cure rate of Rubber" - ASTM Special Technical Publication  
n° 383.

On a aussi mesuré la résistance à la rupture selon  
la norme NF T 46 002 Eprouvette A1.

On sait aussi qu'une silice doit présenter un bon  
état de dispersion. Celle-ci a été estimée de façon  
visuelle en lui conférant un certain nombre de croix X,0  
pour dispersion nulle et 3x pour une bonne dispersion.

On fait des coupes de vulcanisat chargé de silice, de quelques microns de côté, puis on colore préférentiellement la silice par le rouge de méthyle afin de visualiser la silice par microscopie optique, la silice présentant au départ le même indice de réfraction que l'élastomère.

Le pourcentage de dispersion est le pourcentage de silice dispersés en agglomérats de moins de 8 microns.

On le calcule comme suit :

$$10 \quad \% \text{ dispersion} - 100 = \frac{SX}{L}$$

X - le nombre total de carrés de 17 microns dans le réticule de 10 000 carrés,

S - facteur de gonflement de surface dû à l'action de l'agent gonflant,

$$15 \quad \text{soit } s = \frac{\text{surface de la coupe après gonflement}}{\text{surface de la coupe avant gonflement}}$$

L = pourcentage en volume de la silice par rapport au caoutchouc dans son ensemble,

$$20 \quad \begin{aligned} &\text{Poids de la silice} \quad \times \text{volume spécifique de la silice} \times 100 \\ &= \text{poids du mélange} \quad \times \text{volume spécifique du mélange} \end{aligned}$$

Suivant le même principe, en faisant varier les grossissements du microscope optique, nous pouvons donner le % de silice dispersée en agglomérats de moins de 3 et de moins de  $0,7\mu$ , chaque carré du réticule ayant une dimension linéaire de 6 et  $1,4\mu$  aux différents grossissements. La dispersion est d'autant meilleure que ce pourcentage est plus élevé.

On a utilisé comme vulcanisat de référence, la composition suivante :

30	Parties en poids
Caoutchouc SBR 1 509	95
Zno actif	3,00
Acide stéarique	1,00
Polyéthylène glycol M = 4 000	2,40
35 (PEG 4 000)	
Antioxydant (Diphénylamine octylée	
PERMANAX OD)	2,00
N Cyclohexyl 2 benzothiazyl sulfenamide	
(VULCAFOR CBS)	1,20

Disulfure de benzothiazyle (VULCAFOR MBTS)	1,20
Diorthotolylguanidine (VULCAFOR DOTG)	1,40
Disulfure de Tétraméthylthiurame (VULCAFOR TMTD)	0,20
5 Silice	40,00
Mélange maître { SBR	4,75
soufre	2,5

#### Exemples 6 à 10

Ces exemples sont semblables aux exemples 1 à 5, 10 sauf que le mode de préparation initial de la silice est différent.

A une solution de silicate à 145 g/l de  $\text{SiO}_2$  et 42g/l de  $\text{Na}_2\text{O}$  on ajoute 30,6 litres d'acide sulfurique à une densité de 1,050 pendant 23 minutes, puis on arrête pendant 15 10 minutes.

On ajoute alors pendant 47 minutes 62,2 litres d'acide sulfurique jusqu'à obtenir un pH de 4,2 et on laisse stabiliser pendant 10 minutes. La température de réaction est de 70°C.

20 Le reste du mode opératoire est le même que dans les exemples précédents.

L'exemple 6 correspond à l'exemple 1,

	"	7	"	"	"	2,
	"	8	"	"	"	3,
25	"	9	"	"	"	4,
	"	10	"	"	"	5.

Les caractéristiques des produits et leur comportement en caoutchouc sont résumés au tableau II.

De plus, afin d'illustrer le produit selon l'invention on a photographié à la fig. 1 une bille selon l'invention (exemple 5) et à la fig. 2 on a réalisé une photo de la poudre correspondante (exemple 1).

On a aussi élaboré un test visuel de poussierage. Celui-ci est illustré aux figures 3 à 6.

35 Selon ce test, on remplit un erlenmeyer de 1 litre du produit à étudier. Le diamètre du col est de 4,4 cm et on bascule l'erlenmeyer et on observe visuellement

l'écoulement du produit.

La hauteur de chute est de 63 cm. On a représenté à la fig. 3 l'expérience au moment où le produit commence 5 à s'écouler, puis de 2 en 2 secondes.

On remarque sur la première photo que le produit selon l'invention dès le départ présente un aspect fluide et un meilleur écoulement. On voit ensuite nettement que le produit selon l'invention s'écoule mieux non seulement 10 qu'un produit en poudre, selon l'exemple 2, mais aussi selon un produit granulé, selon l'exemple 4 (au centre sur les photos) alors que le produit selon l'invention (ex 5) est à droite.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4		EX. 5
pH	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
Perte au feu %	10,6	11,5	10,9	10,9	11,3	10,6
DRT (Afnor O30 100)	0,294	0,200	-	0,29	0,30	0,294
CTAB	150	151	154	150	150	150
BET	150	158	170	160	160	150
V <sub>600</sub>	0,80	0,82	0,7	0,7	0,7	0,80
Granulométrie						
% refus			5 mm	2 à 5 mm		
250 $\mu$ (sec)	29	0	-	-	-	20
147 $\mu$ ( " )	40	6	-	-	-	80
44 $\mu$ humide	75	60	-	-	-	98
Coulabilité	5 s	3 mn	-	-	-	6 s
Caoutchouc						
Cm	7,0	10,0	10,0	6,0	6,0	7,5
CM	95,5	104	97,5	92,0	91,5	88
Optimal (temps)	4mn45s	3mn45s	4mn30s	4mn00s	4mn10s	3mn40s
Résistance rupture kg/cm <sup>2</sup>	136	145	118,0	134	132	143
Dispersion						
Visuelle	xxx	xxx	xxx	0	0	xxx
Optique % à 3 $\mu$	99	98,5	85	88	87	99
Poussiérage						
et abrasion selon DIN 53						
583 en % en poids				12	13	13
				3,5	0,5	0,5



TABLEAU II

CARACTERISTIQUES	EX. 6	EX. 7	EX. 8	EX. 9		EX. 10
pH	6,7	6,8	6,7	6,8	6,8	6,8
Perte au feu	10,5	11,0	11,0	10,9	11,2	10,9
DRT	0,286	0,200	0,310	0,29	0,31	0,280
CTAB m <sup>2</sup> /g	158	168	184		170	171
BET m <sup>2</sup> /g	250	270	246		220	271
V <sub>600</sub> cc/g	1,05	1,1	1,0	1,0	0,95	1,0
Granulométrie						
% refus			5 mm		2 à 5 mm	
250μ (sec)	6	0	-	-	-	14
147μ ( " )	46,5	8	-	-	-	88
44μ (humide)	79	40	-	-	-	99,5
Coulabilité	15 s	2mn50s				9 s
Caoutchouc						
Cm	9,5	10	10	8,5	7,5	7,0
CM	101	98,5	102	94	97	100
Optimal (temps)	5mn00s	4mn00s	5mn35s	4mn15s	4mn40s	5mn40
Résistance rupture kg/cm <sup>2</sup>	138	127	85	139	134	134
Dispersion Visuelle	xxx	xxx	0	xxx	0	xxx
Optique % 3μ	98	97	60	75	70	99
Poussiérage et abrasion selon DIN 53 583 en % en poids					13 3	8,5 0,25

TABLEAU III - FORMULES

FORMULE	SBR 1		SBR 2		SBR 3		SBR 4	
SBR 1509	90,00	90,00	95,00	95,00	95,00	95,00	-	-
SBR 1712	-	-	-	-	-	-	60,00	60,00
SBR 1220	-	-	-	-	-	-	40,00	40,00
PEG 4000	3,00	3,00	2,40	2,40	2,40	2,40	3,00	3,00
ACIDE STEARIQUE	3,00	3,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50
OXYDE DE ZINC	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00
HUILE DE DISTILLATION DE PETROLE	-	-	-	-	-	-	20,00	20,00
HUILE DE SYNTHESE	-	-	-	-	15,00	15,00	-	-
ANTIOXYGENE PERMANAX OD	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	-	-
ANTIOXYGENE PERMANAX IPPD	-	-	-	-	-	-	1,50	1,50
ANTIOXYGENE PERMANAX 6 PPD	-	-	-	-	-	-	1,50	1,50
MELANGE MAITRE A	7,25	7,25	-	-	-	-	-	-
MELANGE MAITRE B	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	-	-
SOUFRE	-	-	-	-	-	-	-	-
VULCAFOR CBS	-	-	1,20	1,20	1,20	1,20	2,75	2,75
VULCAFOR MBTS	-	-	1,20	1,20	1,20	1,20	-	-
VULCAFOR DOTG	-	-	1,40	1,40	1,40	1,40	-	-
VULCAFOR TMDT	-	-	0,20	0,20	0,20	0,20	-	-
SILICE SELON EXEMPLE 5	50,00	-	40,00	40,00	40,00	40,00	60,00	60,00
SILICE SELON EXEMPLE 2	-	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU IV

FORMULE	POLYISOPRENE		E.P.D.M.		SBR EN SOLUTION	
NATSYN	100,00	100,00	-	-	10,00	10,00
SOLPRENE 1206	-	-	-	-	85,00	85,00
KELTAN 6505	-	-	100,00	100,00	-	-
ZnO (ACTIF)	2,50	2,50	5,00	5,00	3,00	3,00
ACIDE STEARIQUE	2,00	2,00	3,00	3,00	1,00	1,00
PEG 4000	1,25	1,25	2,00	2,00	2,40	2,40
ANTIOXYGENE PERMANAX OD	-	-	-	-	2,00	2,00
HUILE DE SYNTHÈSE	-	-	20,00	20,00	-	-
MELANGE MAÎTRE B	-	-	-	-	7,50	7,50
SOUFRE	2,50	2,50	3,00	3,00	-	-
VULCAFOR MBTS	1,00	1,00	-	-	1,20	1,20
VULCAFOR DOTG	1,00	1,00	-	-	1,40	1,40
VULCAFOR CBS	-	-	-	-	1,20	1,20
VULCAFOR TMDT	-	-	1,00	1,00	0,20	0,20
L.D.A.	-	-	1,00	1,00	-	-
M.B.T.	-	-	1,00	1,00	-	-
SILICE SELON EXEMPLE 5	25,00	-	40,00	40,00	40,00	-
SILICE SELON EXEMPLE 2	-	25,00	-	40,00	-	40,00

TABLEAU V - (Rhéomètre)

FORMULES	SBR 1		SBR 2		SBR 3		SBR 4	
	5	2	5	2	5	2	5	2
SILICES SELON EXEMPLE								
COUPLE MINI	9,0	8,0	7,5	10,0	7,0	7,0	16,0	17,0
COUPLE MAXI	83,0	79,0	88,0	104,0	73,5	74,0	83,0	84,0
TEMPS OPTIMAL	8mn30s	9mn00s	3mn40s	3mn45s	4mn30s	4mn45s	9mn00s	10mn45s

68

FORMULES	POLYISOPRENE		E.P.D.M.		SBR EN SOLUTION	
	5	2	5	2	5	2
SILICES SELON EXEMPLE						
COUPLE MINI	10,0	10,5	10,5	12,0	11,5	12,5
COUPLE MAXI	68,0	64,5	88,0	88,0	103,0	104,0
TEMPS OPTIMAL	5mn15s	5mn00s	9mn00s	9mn15s	2mn45s	3mn00s

TABLEAU VI

FORMULES	SBR 1		SBR 2		SBR 3		SBR 4	
	5	2	5	2	5	2	5	2
SILICE SELON EXEMPLE	5	2	5	2	5	2	5	2
RESISTANCE RUPTURE	181	186	139	137	126	121	92	94
DURETE SHORE A	69	68	65	64	58	56	63	62
MODULE 100 %	16	16	18	16	14,0	13,0	14,0	12
MODULE 300 %	35	33	42	39	32,5	30,0	35,0	33
ALLONGEMENT %	620	640	530	540	570	550	520	535
DECHIREMENT PANTALON	20,1	20,0	7,9	7,0	6,3	6,0	22,4	24,0
DISPERSION $8\mu$	99,7	99,2	99,9	99,8	99,5	99,4	99,6	99,1
$3\mu$	99,7	98,5	99,9	99,3	98,7	98,5	98,9	98,1
$0,7\mu$	99,2	98,2	99,5	99,4	97,0	97,5	97,0	96,5

TABLEAU VII

FORMULES	POLYISOPRENE		E.P.D.M.		SBR EN SOLUTION	
	5	2	5 ,	2	5	2
SILICE SELON EXEMPLE						
RESISTANCE RUPTURE	272	270	89	92	110	114
DURETE SHORE A	53	52	63	62	68	68
MODULE A 100 %	13	11	16	16	20	19
MODULE A 300 %	31,2	28	36	35	44,5	41
ALLONGEMENT %	735	735	475	515	525	540
DECHIREMENT PANTALON	23,5	22,0	7,2	7,9	6,1	6,0
DISPERSION 8 $\mu$	100,0	99,8	99,2	98,9	99,9	99,8
3 $\mu$	100,0	99,7	97,0	96,6	99,7	99,4
0,7 $\mu$	99,8	99,6	93,7	93,3	94,0	94,1

On a ensuite contrôlé le produit selon l'invention en le testant dans diverses formules SBR, Polyisoprene, E.P.D.M. ou SBR en solution (voir tableaux III et IV).

- 5 Dans ces tableaux, les différents produits répondent aux formules chimiques et/ou normes suivantes :
- SBR 1509 : Butadiène Styrène Rubber - voir page 25 The Synthetic Rubber Manual 76° edition.
- SBR 1712 : Butadiène Styrène Rubber - voir page 28 The Synthetic Rubber Manual 76° edition.
- 10 SBR 1220 : Butadiène Rubber - voir page 32 The Synthetic Rubber Manual 76° edition.
- PEG 4000 : Polyéthylène glycol avec masse moléculaire env. 4000.
- Huile de distillation de pétrole
- Huile de synthèse
- 15 Antioxygène PERMANAX OD - Diphénylamine octylée
- Antioxygène PERMANAX IPPD - N Isopropyl N'phényl paraphénylènediamine
- Antioxygène PERMANAX 6 PPD - N (diméthyl-1-3 butyl)N'phényl p phénylènediamine
- 20 VULCAFOR CBS - N cyclohexyl 2 benzothiazyl sulfenamide
- VULCAFOR DOTG - Diorthotolygyanidine
- VULCAFOR TMTD - Disulfure de Tétraméthylthiurame
- VULCAFOR MBTS - Disulfure de benzothizyle
- NATSYN - Polyisoprène de GOODYEAR
- 25 SOLPRENE 1206 - SBR en solution (PHILLIPS)
- KELTAN 6505 - ETHYLENE Propylène Diène Monomère de D.S.M.
- MBT - 2 Mercaptobenzothizole
- L.D.A. - Accélérateur N Diéthyl dithiocarbamate de Zinc de BAYER
- 30 Mélange maître A (accélérateurs)
- |      |             |
|------|-------------|
| SBR  | 5           |
| MBTS | 0,75        |
| DOTG | 1,5         |
|      | <u>7,25</u> |
- Mélange maître B (soufre)
- |        |             |
|--------|-------------|
| SBR    | 4,75        |
| SOUFRE | 2,5         |
|        | <u>7,25</u> |
- 35 Le comportement en caoutchouc est résumé dans les tableaux V à VII.

REVENDEICATIONS

1) Nouveau pigment à base de silice caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme de bille sensiblement sphérique pleine et homogène, de taille moyenne supérieure à  $80\mu$ .

2) Nouveau pigment selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est à base de silice précipitée.

3) Nouveau pigment selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'il est constitué par une silice qui présente une densité à l'état tassé supérieure à 0,200 de préférence comprise entre 0,28 et 0,32 une surface BET comprise entre 100 et  $350\text{ m}^2/\text{g}$ , une surface CTAB comprise entre 100 et  $350\text{ m}^2/\text{g}$ , et une taille moyenne de particules supérieure à  $150\mu$ , de préférence comprise entre 200 et  $300\mu$ , et un volume spécifique compris entre 0,7 et 1,1.

4) Nouveau procédé d'obtention d'une silice selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on sèche à l'atomiseur une suspension de silice obtenue par précipitation présentant un pH supérieur à 18 % en poids, de préférence compris entre 20 et 25 %.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le pH de la suspension est celui de fin de précipitation de la silice et est sensiblement compris entre 4,5 et 6.

6) Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé par le fait que la suspension à atomiser présente une viscosité comprise entre 100 et 1000 poises à un gradient de  $10^3\text{ sec.}^{-1}$ .

7) Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé par le fait que la bouillie de précipitation est enrichie en matière sèche par passage dans un filtre presse horizontal puis est délitée au moyen d'un dispositif à vis extrudeuse puis à broyeur colloïdal.

8) Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé par le fait que le gâteau de filtration est enrichi en matière sèche par apport de silice pulvérulente.



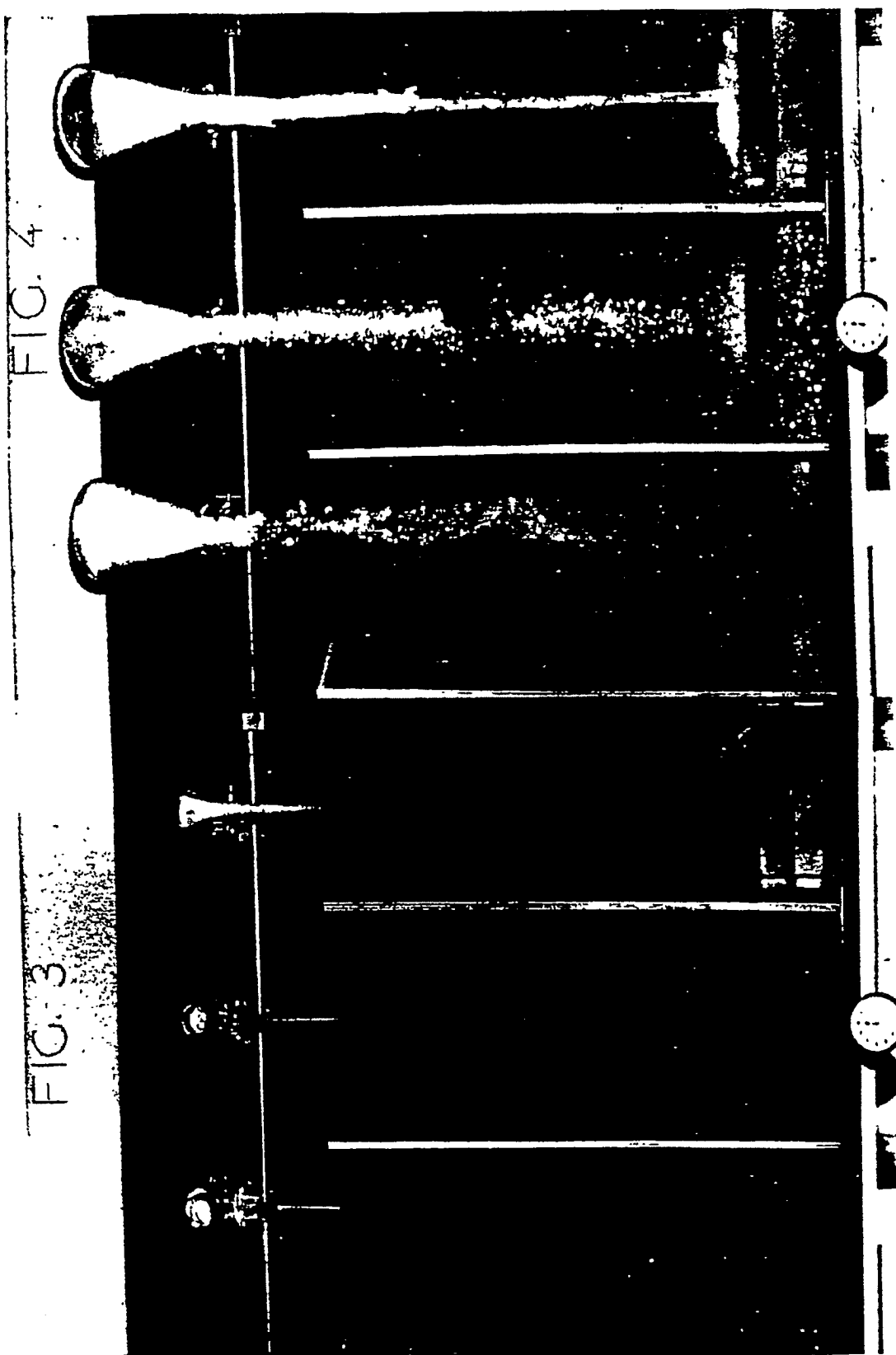
9) Application du pigment selon l'invention comme charge renforçante pour élastomère.

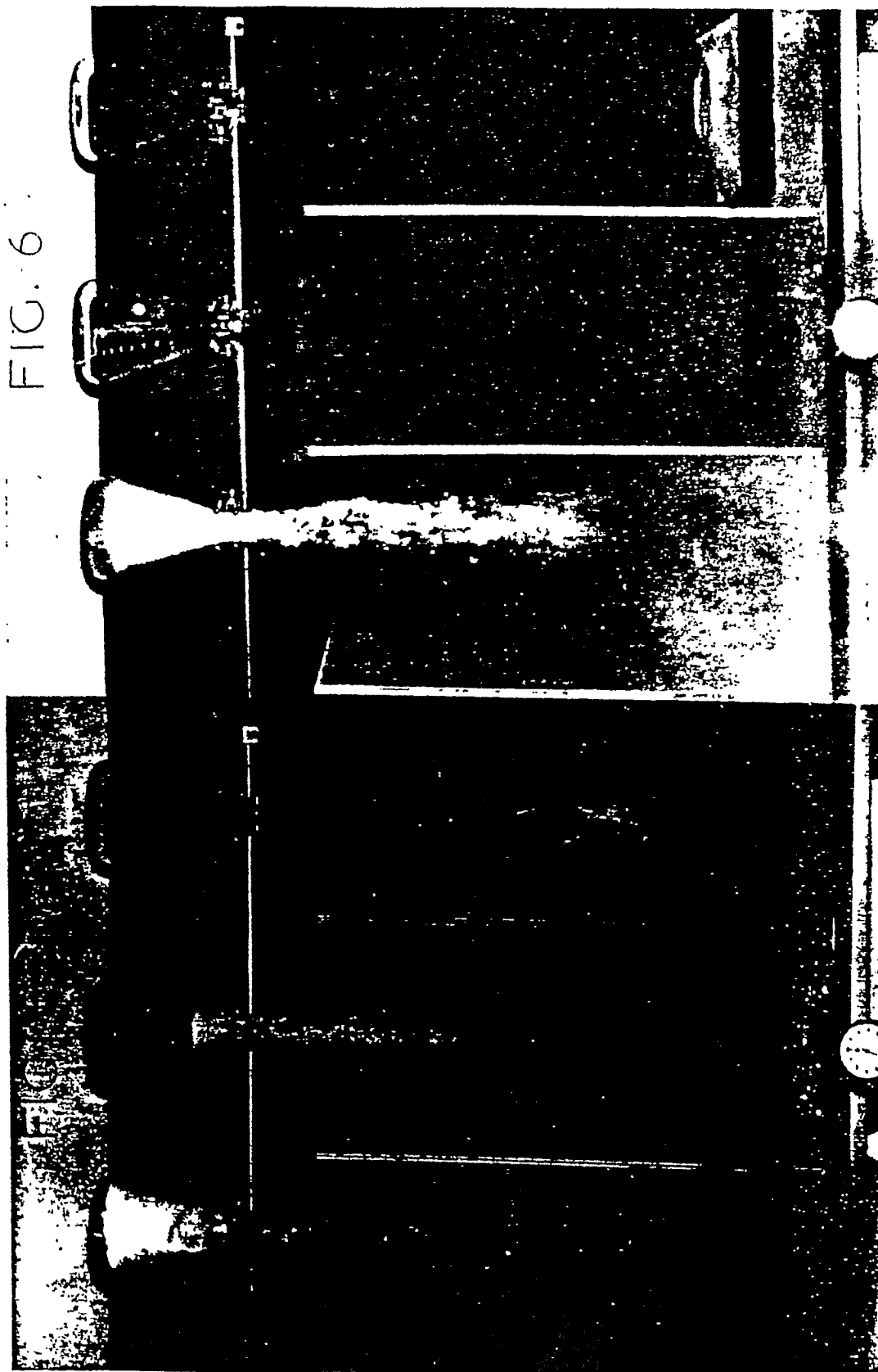
FIG. 2



FIG. 1









Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 80 40 0453

0018866

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.)
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernee	
A	<u>FR - A - 2 286 793</u> (DEGUSSA)		C 09 C 1/30 C 08 K 3/34
A	<u>DE - A - 2 434 908</u> (BAYER)		
A	<u>FR - A - 2 012 184</u> (BAYER)		
A	<u>FR - A - 1 471 568</u> (DEGUSSA)		
A	<u>GB - A - 1 121 932</u> (DEGUSSA)		
	--		
P	<u>US - A - 4 173 491</u> (LLOYD ABRAMS et al.) * Colonne 3, lignes 5-8; colonne 4, lignes 13-18 *	1	
	--		
	<u>US - A - 4 094 771</u> (BRANDT et al.) * Colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 5; colonne 4, lignes 51-55 *	5,7	
	-----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.)
			C 09 C 1/28 1/30 1/42
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 23-06-1980	Examineur V. BELLINGEN	